

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04024817

RECORDING SHEET AND RECORDING MATTER

PUB. NO.: 05-016517 [JP 5016517 A]
PUBLISHED: January 26, 1993 (19930126)
INVENTOR(s): HASEGAWA TAKAFUMI
SUMITA KATSUTOSHI
APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 03-198652 [JP 91198652]
FILED: July 12, 1991 (19910712)
INTL CLASS: [5] B41M-005/00
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 14.2
(ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)
JAPIO KEYWORD: R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics); R105 (INFORMATION
PROCESSING -- Ink Jet Printers); R125 (CHEMISTRY --
Polycarbonate Resins)
JOURNAL: Section: M, Section No. 1422, Vol. 17, No. 286, Pg. 143, June
02, 1993 (19930602)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an image by means of an ink jet printer, wherein color density is clear and high and good color regenerating property and durability are provided.

CONSTITUTION: There are provided on a base material, from the lower layer in succession, a resin layer capable of absorbing solvents such as polyvinylalcohol, gelatin, a color adsorption layer comprising hydrate of porous alumina, a solvent absorbing layer comprising silica gel, and an opaque porous layer comprising potassium titanate fiber, titanium oxide, etc.
?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-16517

(43) 公開日 平成5年(1993)1月26日

(51) Int.Cl.⁵

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 8305-2H

審査請求 未請求 請求項の数5(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-198652

(22) 出願日 平成3年(1991)7月12日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 長谷川 隆文

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 篠田 勝俊

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 記録シートおよび記録物

(57) 【要約】

【目的】 インクジェットプリンターにより、鮮明で色濃度が高く、色の再現性が良好で、かつ、耐久性の良好な画像を得る。

【構成】 基材上に、下層から順番に、ポリビニルアルコールやゼラチンなどの溶媒吸収性の樹脂層、多孔質アルミナ水和物からなる色素吸着層、シリカゲルからなる溶媒吸収層、チタン酸カリウム繊維や酸化チタンなどからなる不透明多孔質層を有する記録シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、溶媒吸収性の樹脂層を有し、その上層に多孔質アルミナ水和物からなる色素吸着層を有する記録シート。

【請求項2】 多孔質アルミナ水和物層の上層に、溶媒吸収性でかつアルミナ水和物より色素定着性の低い多孔質層を有する請求項1の記録シート。

【請求項3】 多孔質アルミナ水和物層の上層に、不透明多孔質層を有する請求項1または請求項2の記録シート。

【請求項4】 基材上に、溶媒吸収性の樹脂層を有し、その上層に色素が定着した多孔性アルミナ水和物層を有する記録物。

【請求項5】 見る側から順に、透明基材、溶媒吸収性の樹脂層、色素を定着した多孔性アルミナ水和物層、溶媒吸収性でかつアルミナ水和物より色素定着性の低い多孔質層、不透明多孔質層が積層された記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、記録シート、特にインクの吸収性に優れ、色再現性に優れた記録シート、および記録物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子スチルカメラあるいはコンピュータの普及とともに、それらの画像を紙面等に記録するためのハードコピー技術が急速に発達した。これらハードコピーの究極の目標は銀塩写真であり、特に、色再現性、画像密度、光沢、耐候性などをいかに銀塩写真に近づけるかが、開発の課題となっている。ハードコピーの記録方式には、銀塩写真によって画像を表示したディスプレイを直接撮影するもののほか、昇華型熱転写方式、インクジェット方式、静電転写型方式など多種多様の方式が知られている。

【0003】 インクジェット方式によるプリンターは、フルカラー化が容易なことや印字騒音が低いことなどから、近年急速に普及しつつある。インクジェット方式は、ノズルから被記録材に向けてインク液滴を高速で射出するものであり、インク中に多量の溶媒を含む。このため、インクジェットプリンター用の記録シートは、速やかにインクを吸収し、しかも優れた発色性を有することが要求される。例えば、基材上にアルミナ水和物の多孔質層を設けた記録用シートが知られている。（特開平2-276670号公報、特開平2-276671号公報等参照）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、インクを速やかに吸収し、高い色再現性を有し、かつ、色濃度が高く、耐久性の高い記録物を得ることのできる、インクジェットプリンター用に好適な記録シートを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基材上に、インク中の溶媒を吸収する樹脂の層を有し、その上層に多孔質アルミナ水和物からなる色素吸着層を有する記録シートを提供するものである。

【0006】 本発明においては、アルミナ水和物層の下層にインク中の溶媒を吸収する樹脂の層を設けているので、インクジェットプリンター等で記録したときに、アルミナ水和物層中の溶媒を、その下側の層にも吸収させることができる。したがって、アルミナ水和物層中に残留する溶媒を最小限に減少させることができる。このため、アルミナ水和物層中に残留した溶媒の拡散に伴って、染料が移動することなく、経時的にも染料が安定に定着され、にじみのないきれいな画像が得られる。

【0007】 インク中の溶媒を吸収する樹脂の層は、膨潤することにより溶媒を吸収するものが好ましく、溶媒に対する重量膨潤度（樹脂を溶媒に30℃で48時間浸漬し、その前後の樹脂層の重量に対する吸水量の比）が、1.0以上かつ10以下、好ましくは1.5以上かつ5以下であることが好ましい。過度の膨潤性は、アルミナ水和物の塗工の際に悪影響を与える必要がある。この層の透明性が高い場合は、鮮明な記録物が得られるので好ましい。

【0008】 このような樹脂として、インクの溶媒が水系である場合、ポリビニルアルコールおよびその変性物、でんぷんおよびその変性物、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム等を好ましく用いることができる。

【0009】 この樹脂層の厚さとしては、0.5～50μm程度が好ましい。厚さが0.5μm未満の場合は、本発明の効果が十分発現しないので不適当である。厚さが50μmを超える場合は、層が不透明になり鮮明な画像が得られなくなるので好ましくない。

【0010】 基材上にインク中の溶媒で膨潤する樹脂の層を設ける手段は、例えば、樹脂を適当な溶媒に溶解し、パーコーター、リバースコーター、コンマコーター、グラビアコーター、ダイスコーターなどを用いて塗布し、溶媒を除去する方法を採用することができる。また、基材上で直接化学反応によって樹脂を合成し、層を形成してもよい。

【0011】 アルミナ水和物としては、色素をよく吸収定着することから、擬ペーマイト（AlOOH）が好ましい。アルミナ水和物層は、その細孔構造が実質的に半径が10～100Åの細孔からなり、細孔容積が0.3～1.0cc/gである場合は、十分な吸収性を有し、かつ、アルミナ水和物層も透明性があるので好ましい。このとき、基材が透明であれば、被記録材も透明なものが得られる。基材が不透明である場合にも、基材の質感を損なわない高品質な画像を得ることが可能である。

【0012】 望ましくは、これらの物性に加え、アルミ

3

ナ水和物層の平均細孔半径が、20~60Åでありその平均細孔半径の±10Åの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の45%以上である場合は、特に色素定着性と透明性の両立の観点から好ましい。平均細孔半径が、30~50Åでありその平均細孔半径の±10Åの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の55%以上である場合はさらに好ましい。なお、本発明における細孔半径分布の測定は、窒素吸脱着法による。

【0013】アルミナ水和物層は、単一の層だけでなく、細孔半径分布の異なる層を複層に組み合わせて用いることができる。細孔半径分布は、色素の種類に応じて、適宜最適化することができる。色素によって細孔半径は、10~100 Å程度の範囲から適宜選択すればよい。通常のインクジェットプリンターの場合、下の層に、平均細孔半径が、20~30Åのアルミナ水和物を設け、比較的小さな細孔に入りやすいマゼンダ系の色素を吸着し、その上に平均細孔半径が、35~50Åのアルミナ水和物層を設けて、小さな細孔には入りにくいシアン系の色素を定着させるのが好ましい。先の2層の中間に、平均細孔半径が、前記の2層の中間の値を持つアルミナ水和物層を設けることもできる。

【0014】アルミナ水和物層の厚さは、各プリンター等の仕様によって適宜選択されるが、各層が0.5~20μm、積層したとき全体で5~50μmを採用するのが好ましい。アルミナ水和物層の厚さが0.5μmに満たない場合は、色素を十分吸着しないおそれがあり、20μmを超える場合は、アルミナ水和物層の透明性が損なわれたり層の強度が低下するおそれがあるので、それぞれ好ましくない。

【0015】本発明において、基材としては特に限定されず、種々のものを使用することができる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエスチルジアセテート等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、E T F E等のフッ素系樹脂など種々のプラスチックあるいは紙類を好ましく使用することができる。また、アルミナ水和物層の接着強度を向上させる目的で、コロナ放電処理やアンダーコート等を行なうこともできる。

【0016】基材上にアルミナ水和物層を設ける手段は、例えば、アルミナ水和物にバインダーを加えてスラリー状とし、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーターなどを用いて塗布し、乾燥する方法を採用することができる。

【0017】本発明においては、インク中の溶媒を吸収する目的で、アルミナ水和物層の上層に、溶媒吸収性でかつアルミナ水和物より色素定着性の低い多孔質層（以下、溶媒吸収性多孔質層という）を設けることができる。この層の材質としては、多孔質シリカが好ましい。この場合、アルミナ水和物層の細孔構造が適当であれば、色素は多孔質シリカ層には留まらずアルミナ水和物

4

層に選択的に吸着される。このとき、基材に透明なものをを用い、印刷物を透明基材側（印刷側の裏側）から見ると透明基材の透明性がほぼそのまま保たれ、しかも鮮明な画像を見ることが可能となる。

【0018】多孔質シリカとしては、その平均粒子直径が1~50μm、細孔容積が0.5~3.0cc/g程度の微粉シリカゲルを採用するのが適当である。平均粒子直径が前記範囲に満たない場合は、インク中の溶剤の吸収性が不十分となり、逆にそれらが前記範囲を超える場合には、溶媒吸収層の表面が不均質になり、画像が均質でなくなるおそれがあるので好ましくない。細孔容積が前記範囲に満たない場合には、インク中の溶剤の吸収性が不十分となり、逆にそれらが前記範囲を超える場合には吸収性が高くなりすぎ、色素までも吸収担持してしまうおそれがあるので、いずれも好ましくない。

【0019】溶媒吸収性多孔質層の厚さは、用いられるインクやその溶剤の種類、インク量等により厳密には決定されるが、一般には5~50μm程度を採用するのが適当である。厚さが前記範囲に満たない場合には、吸収性が不足し像がにじみ、逆に前記範囲を超える場合には、吸収性が高くなりすぎ色素までも吸収担持してしまい像を形成しない恐れがあるので、いずれも好ましくない。

【0020】溶媒吸収性多孔質層を多孔性アルミナ水和物層上に設ける手段としては、前述した多孔性アルミナ水和物層の形成手段と同様な方法を、好ましく採用することができる。

【0021】本発明においては、基材に透明なシートを用いる場合には、インクジェットプリンター等で、色素を定着した後で、アルミナ水和物層の画像を、透明基材を通して、インクを打ち込んだ方向と逆の方向から観察することができる。この画像は、表面に光沢のある基材であれば良好な光沢を有する。また、基材に守られているので、耐久性のある画像が得られる。このとき、アルミナ水和物層の上層に例えば、酸化チタンの粉末あるいはチタン酸カリウムウィスカーのような、不透明性の高い多孔質層を設けて、この層を通してインクを打ち込む場合は、酸化チタン粉末等の層を背景とした、美しい画像の記録物が得られるので好ましい。さらに、アルミナ水和物層と不透明多孔質層の間に、先に述べたような溶媒吸収性多孔質層を設けることもできる。

【0022】この場合、記録シートの不透明度が70%以上であることが好ましい。不透明度は70%に満たない場合は、反射光で画像を見る場合には裏当てをしないと鮮明な画像にならず、また透過光で見ると光源自体が透けて見えるおそれがあるので好ましくない。不透明度は、用途によって最適な値が異なるが、70%以上の不透明度を有することによって背後の直接的な影響を除くことが可能である。不透明度が85%以上の場合は、さらに好ましい。反射光によって像を観察する場合は、実質的に全く光を透過しなくてもさしつかえない

5

が、背後に光源を配置し、透過光によって像を観察する場合は、不透明度が95%以下であることが好ましい。

【0023】ここで上記の不透明度はJIS P8138で定義する。すなわち、記録用シートの裏側に白色と黒色の標準板を置いて、反射色濃度計（コニカPDA-45）を用いてそれぞれ反射色濃度を測定する。そして、 $D = \log(1/R)$ の関係から反射率を求める（D：反射色濃度、R：反射率）。これをJIS P8138に適用して、%を単位とする不透明度を求める。

【0024】上記の不透明多孔質層は一般には白色であることが望ましいが、用途によっては特定の色に着色した層とすることも可能である。また、白色層を採用する場合は、蛍光増白剤などの添加も有効である。

【0025】不透明多孔質層の材質は、特に限定されないが、ベンゾグアナミン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、チタン酸カリウム繊維、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛等の、有機あるいは無機の粒子を含むものが好ましく用いられる。その表面電荷が中性または陰性の場合、インク中の色素を吸着しにくいので、特に望ましい。また、上記粒子そのものは必ずしも多孔質である必要はなく、層を形成する際に、粒子間に間隙を形成してもよい。

【0026】不透明多孔質層として酸化チタンを用いる場合は、インクの染料の透過性がよく、かつ不透明度も高いので特に好ましい。酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型ともに用いることができる。また、酸化チタンに加え、多孔質シリカを混合することによって、特に大量のインクを用いる機械の場合に好ましく用いることができる。

【0027】これら不透明多孔質層の塗布量は、印字装置の規格（特に単位面積当たりのインク量）によって適宜選択されるが、一般には1~100 μm の間が適当である。その塗工方法としては、アルミナ水和物層と同様な方法が可能である。

【0028】

【実施例】

（実施例1）容量2000ccのガラス製反応器（セバブルフラスコ、攪拌羽根、温度計付き）に、水810gとイソプロパノール676gを仕込み、マントルヒーターにより液温を75℃に加熱した。攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド306gを添加し、液温を75~78℃に保持しながら5時間加水分解を行った。そのあと95℃に昇温し、酢酸9gを添加して48時間、75~78℃に保持して解膠した。さらにこの液を、900gになるまで濃縮し、白色のゾルを得た。このゾルの乾燥物は、擬ペーナイトであり、窒素吸脱着法で測定した平均細孔半径は30Åで、10~100Åの細孔半径を有する細孔容積は0.6cc/gであった。

【0029】一方、ゼラチン（株式会社ニッピ製、SE1-1223）の5重量%溶液を、コロナ放電処理を施

6

したポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ100 μm ）からなる基材に、パーコーターを用いて乾燥時の膜厚が10 μm になるように塗布、乾燥した。次に、上記のアルミナゾルにポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）を加えた塗工液（固形分比100：15）を、パーコーターで乾燥時の塗工量が10 μm になるように塗布、乾燥し、記録シートを得た。

【0030】（実施例2）実施例1のシートの上層に、多孔質シリカゲル（カープレックス#80、シオノギ製薬社製）とPVAの混合スラリー（固形分比3：1、総固形分量15重量%）を、パーコーターを用いて乾燥時の膜厚が20 μm となるよう塗布・乾燥した。この上層に、チタン酸カリウムウィスカー（ $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ 、平均繊維長50 μm 、平均繊維直径0.2 μm 、アスペクト比200~300）とPVAの混合スラリー（固形分比5：1、総固形分30重量%）を、パーコーターを用いて乾燥時の膜厚が30 μm となるよう塗布・乾燥し記録シートを得た。

【0031】（実施例3、4）実施例1、2のゼラチンをそれぞれポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）に代えた以外はすべて同様にして記録シートを得た。

【0032】（比較例1、2）実施例1、2のゼラチンを塗工しないこと以外はすべて同様にして記録シートを得た。

【0033】実施例1、3及び比較例1の記録シートについては、インクジェットプリンター（IRIS社製、スマートジェット4012）、実施例2、4及び比較例2の記録シートについては、インクジェットプリンター（キヤノン社製、バブルジェットコピアPIXEL PRO）によって評価パターンを印字し、色濃度、解像度、にじみ量を測定した。

【0034】色濃度は、黒色の帯を印刷し、反射色濃度計（コニカ社製、PDA-45）を用いて測定した。解像度は、200ドット/インチの解像度のストライプを印字し、鮮明度を10段階で評価した。にじみは、シアンとマゼンダの混合による青の帯を印字し、60℃、70%の恒温恒湿槽に24時間放置した。光学顕微鏡でマゼンダインクの帯からのにじみ出しを写真撮影し、その幅を測定した。結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

7

	にじみ (μm)	色濃度	解像度
実施例 1	30 未満	2.1	10
2	30 未満	2.2	10
3	30 未満	2.1	10
4	80	2.2	8
比較例 1	100	2.1	10
2	280	2.1	9

【0036】

(5)

特開平5-16517

8

【発明の効果】本発明の記録用シートは、色の再現性が良好で、かつその耐久性も高い。インクジェットプリンターで印刷した場合にも、アルミナ水和物中に残留する溶媒を最小限度にとどめるので、アルミナ水和物に定着されにくい色素も経時的な移動が抑制され、にじみが大幅に少なくなる。

10